

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2001年3月29日 (29.03.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/21542 A1

(51)国際特許分類:

C04B 24/26

(74)代理人: 青山 俊, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP00/06370

(22)国際出願日:

2000年9月19日 (19.09.2000)

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30)優先権データ:

特願平11/267043 1999年9月21日 (21.09.1999) JP
特願平11/268508 1999年9月22日 (22.09.1999) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本エヌエスシー株式会社 (NIPPON NSC LIMITED) [JP/JP]; 〒104-0061 東京都中央区銀座6丁目13番16号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 筑木敏隆 (TSUZUKI, Toshitaka) [JP/JP], 宮田晶貴 (MIYATA, Akitaka) [JP/JP]; 〒562-0036 大阪府箕面市船場西3-7-46 Osaka (JP).



(54) Title: CEMENT DISPERSANT

A1

(54)発明の名称: セメント分散剤

WO 01/21542

(57) Abstract: A novel cement dispersant which is usable for high-strength concretes and which especially diminishes retardation of cement hardening and is improved at least in dispersing ability. The cement dispersant comprises: a copolymer obtained by polymerizing (A) at least one member selected among compounds represented by the formula (I): $CH_2=CR^1CH_2O(R^2O)_mR^3$ (wherein R^1 is hydrogen or methyl; R^2 is C_{2-3} alkylene; R^3 is hydrogen or methyl; and m is an integer of 1 to 300), (B) at least one member selected among compounds represented by the formula (II): $CH_2=CR^4COO(R^5O)_nR^6$ (wherein R^4 is hydrogen or methyl; R^5 is C_{2-3} alkylene; R^6 is hydrogen or methyl; and n is an integer of 1 to 300), (C) at least one member selected between maleic acid and maleic anhydride, and (D) at least one member selected among acrylic acid, methacrylic acid, and itaconic acid; and/or a product of neutralization of the copolymer.

[続葉有]



(57) 要約:

高強度コンクリートに使用され、セメントの硬化の遅延を少なくし、少なくとも分散性が改良された新規なセメント分散剤を提供する。

(A) : 式 (I) : $CH_2=CR^1CH_2O(R^2O)_mR^3$ [R¹は水素又はメチル基、R²は炭素数2又は3のアルキレン基、R³は水素又はメチル基、及びmは1～300の整数] から選択される少なくとも一種、(B) : 式 (II) : $CH_2=CR^4COO(R^5O)_nR^6$ [R⁴は水素又はメチル基、R⁵は炭素数2又は3のアルキレン基、R⁶は水素又はメチル基、及びnは1～300の整数] から選択される少なくとも一種、(C) : マレイン酸及び無水マレイン酸から選択される少なくとも一種、並びに (D) : アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸から選択される少なくとも一種を重合して得られる共重合体及び/又はその共重合体の中和物を含んで成るセメント分散剤である。

明細書

セメント分散剤

5 技術分野

本発明は、新規なセメント分散剤を提供し、特に、セメント分散剤の添加によるセメントの硬化の遅延が少なく、少なくともセメント粒子の分散性が向上され、さらに分散保持性が改良された新規なセメント分散剤を提供する。

10 背景技術

モルタル工事及びコンクリート工事において、作業性の改善、モルタル及びコンクリートの強度及び耐久性の向上、ひびわれの減少、並びにその他の特性の向上等を目的として、通常、セメント分散剤が使用される。

このようなセメント分散剤として、カルボン酸及び／又はカルボン酸塩を含んで成るセメント分散剤が知られている（特公昭53-38095号公報、特公昭63-19643号公報参照）。このセメント分散剤は、以下の様にしてセメント粒子を水中に有効に分散させると考えられている。まずセメント分散剤の一部のカルボキシル基がセメント粒子の表面に吸着する。カルボキシル基は、陰イオン性であって、負に帯電している。従って、吸着に寄与していないカルボキシル基同士が電気的に反発するから、セメント粒子が水中に分散する。

しかし、このセメント分散剤の使用は、セメントの硬化の大きな遅延を生ずる傾向が有るという問題がある。

ここで、「セメントの硬化の遅延」とは、セメントは水との反応によって硬化するが、その硬化がセメント分散剤の添加によって遅くなることをいう。カルボキシル基とセメント粒子の間の吸着が強いので、カルボキシル基のセメント粒子表面への吸着がセメント粒子と水の反応を妨げるために、セメントの水和反応によるセメントの硬化が遅くなり、「セメントの硬化の遅延」が生ずると考えられている。

このようにセメント分散剤には、セメントの硬化の遅延を少なくしつつ、セメ

ント粒子の分散性を向上させることが求められており、更に、セメント分散剤には、分散保持性を向上させることも要求される。

尚、本明細書において、「セメントの分散性」又は「分散性」とは、混練して調製されたセメントモルタル（ここで、セメントモルタルには、セメント分散剤等の添加剤等が添加されていてもされていなくてもよい。）中のセメント粒子の分散性が向上され、セメントモルタル全体の流動性を向上させる性質をいい、フロー試験を用いて評価した値で示す。この値が大きいほど分散性は良好である。

また、「分散保持性」とは、セメント分散剤を添加して混練して調製されたセメントモルタルが、時間を経ても分散性を失わない性質（又は分散性を維持する性質）をいい、セメント分散剤を添加して混練して調製されたセメントモルタルを1時間静置した後、再度混練して、フロー試験を用いて評価した値で示す。この値が大きいほど分散保持性は良好である。

上述のカルボン酸及び／又はカルボン酸塩を含んで成るセメント分散剤の問題点の改良について種々の検討が行われている（特公昭58-38380号公報（特開昭57-118058号公報に対応する）、特公昭59-18338号公報（特開昭58-74552号公報に対応する）、特開昭63-285140号公報、特開平5-216140号公報、特開平9-86990号公報及び特開平9-268041号公報等参照）。

特公昭58-38380号公報は、ポリエチレンオキサイドモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体から誘導された共重合体をセメント分散剤の主成分として用いるセメント分散剤を開示している。この共重合体は、分子中にポリエチレンオキサイド鎖という非イオン性の親水基とカルボキシル基というアニオン性の親水基を有している。この共重合体を用いるセメント分散剤を使用すると、上述のカルボン酸及び／又はカルボン酸塩を含んで成るセメント分散剤と比べて、セメントの硬化の遅延は少ないが、セメントの分散性を向上させることができると報告されている。

これは、次のように考えられている。この共重合体のカルボキシル基がセメント粒子に吸着することは、上述のカルボン酸及び／又はカルボン酸塩を含んで成るセメント分散剤の場合と同じである。しかし、この共重合体は側鎖にポリエチ

レンオキサイド鎖を有し、この鎖が、その親水性及びそのかさ高さに由来する立体反発によって、セメント粒子の凝集を防ぐことができる。従って、ポリエチレンオキサイド鎖の導入によりセメントの分散に必要なカルボキシル基の量が減少するため、セメントの硬化の遅延が減少すると考えられている。

しかし、近年、より強度の高いコンクリートが求められており、高強度コンクリート（友澤史紀他著、コンクリート混和剤の開発と最新技術、第5頁、1995年9月18日、（株）シーエムシー発行参照）に使用される、より優れた分散性を有するセメント分散剤が求められている。尚、「高強度コンクリート」とは、通常、水セメント比（セメントを100重量%としたときの水の重量%）が40～20%程度であるコンクリートをいう。

上述の特公昭58-38380号公報のセメント分散剤の分散性を向上する方法として、分子量を分散性について好ましい範囲に制御することが考えられる。

特公昭58-38380号公報のセメント分散剤の主成分となる共重合体の重合においては、ポリアルキレンオキサイドモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体の反応性に問題があるので、共重合体が良好な分散性を示す分子量の範囲までポリアルキレンオキサイドモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体の重合が進行していないと考えられる。そこで、分子量を増加させることによって分散性を向上するために、共重合反応において通常重合開始剤の使用量を減らすことが考えられる。しかし、共重合体の重合について重合開始剤の使用量を減らすと、未反応の単量体が増加するという別の問題を生ずる。

尚、ポリアルキレンオキサイドモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体の反応性の問題から、本質的に共重合反応の系内に低分子量重合物の生成する量が多いので、分散剤全体に対する分散性向上に有効な高い分子量を有する共重合体の比率が減少し、見かけ上分散性の低下を引き起こすという問題を生じ得る。

一方、特公昭59-18338号公報は、ポリアルキレンオキサイドモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸系単量体及びこれらの単量体と共に重合可能な単量体を用いて導かれた共重合体をセメント分散剤の主成分として用いるセメント分散剤を開示している。（尚、本明細書においては、アクリル酸とメタクリル酸を総称して「（メタ）アクリル酸」ともいい、アクリル酸エステルとメタ

クリル酸エステルを総称して「(メタ)アクリル酸エステル」又は「(メタ)アクリレート」ともいう。)この共重合体も、分子中にポリエチレンオキサイド鎖という非イオン性の親水基とカルボキシル基というアニオン性の親水基を有する。この共重合体を用いるセメント分散剤を使用すると、上述のカルボン酸及び/又はカルボン酸塩を含んで成るセメント分散剤と比べて、セメントの硬化の遅延は少ないが、セメントの分散性を向上させることができると報告されている。

このセメント分散剤においても、共重合体のカルボキシル基がセメント粒子に吸着することによってセメント粒子を分散させるが、この共重合体もポリエチレンオキサイド鎖を有し、この鎖が、その親水性及びそのかさ高さに由来する立体障害によって、セメント粒子の分散を安定化するため、分散に必要なカルボキシル基の量が減少する。カルボキシル基はセメント粒子に対する結合が強いためにセメントの水和反応を妨げると考えられていることから、カルボキシル基が減少することにより、セメントの硬化の遅延が減少すると考えられている。

この特公昭59-18338号公報に開示されているセメント分散剤においては、特公昭58-38380号公報のセメント分散剤と異なり、ポリアルキレンオキサイドモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸系単量体及びこれらの単量体の間に反応性の問題が少ないため、分子量を増加することによってセメントの分散性を向上できると考えられる。しかし、このセメント分散剤では、分散保持性において高強度コンクリートに使用するための必要性能に満たないという問題が生ずる。その理由については必ずしも明確ではないが、分散保持性の不足は、時間が経つにつれて、セメント粒子が水と反応し、分散性能を維持できないためであると考えられる。

以上から、従来のセメント分散剤の分子量の増加による簡単な改良によっては、高強度コンクリートに使用される、特に、セメント分散剤の添加によるセメントの硬化の遅延を少なくしつつ、少なくともセメントの分散性が向上され、分散保持性の改良されたセメント分散剤を得ることは困難である。

発明の開示

本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、その課題は、高強度

コンクリートに使用される、特に、セメント分散剤の添加によるセメントの硬化の遅延を少なくしつつ、少なくともセメントの分散性が向上され、分散保持性の改良された新規なセメント分散剤を提供することである。

本発明の1つの要旨によれば、新たなセメント分散剤が提供され、それは、

5 単量体 (A) : 式 (I) : $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CH}_2\text{O}(\text{R}^2\text{O})_m\text{R}^3$

[R^1 は水素又はメチル基、 R^2 は炭素数2又は3のアルキレン基、

R^3 は水素又はメチル基であり

m は1～300の整数である。]

で示されるポリアルキレンオキサイドモノアリルエーテルから選択される少なくとも一種、

10

単量体 (B) : 式 (II) : $\text{CH}_2=\text{CR}^4\text{COO}(\text{R}^5\text{O})_n\text{R}^6$

[R^4 は水素又はメチル基、 R^5 は炭素数2又は3のアルキレン基、

R^6 は水素又はメチル基であり

n は1～300の整数である。]

15

で示されるポリアルキレンオキサイド(メタ)アクリル酸エステルから選択される少なくとも一種、

単量体 (C) : マレイン酸及び無水マレイン酸から選択される少なくとも一種、並びに

20 単量体 (D) : アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸から選択される少なくとも一種

を重合して得られる共重合体を含んで成るセメント分散剤である。

発明の実施の形態

本発明で用いられる「単量体 (A)」は、上述の一般式 (I) で示されるものから選択される少なくとも一種であって、既知の方法で得ることができ、市販のものを使用できる。

単量体 (A) として、具体的には、例えば、ポリエチレンオキサイドモノアリルエーテル、ポリプロピレンオキサイドモノアリルエーテル、メトキシポリエチレンオキサイドモノアリルエーテル、メトキシポリプロピレンオキサイドモノア

リルエーテル、ポリエチレンオキサイドモノ（2-メチル）アリルエーテル、ポリプロピレンオキサイドモノ（2-メチル）アリルエーテル、メトキシポリエチレンオキサイドモノ（2-メチル）アリルエーテル、及びメトキシポリプロピレンオキサイドモノ（2-メチル）アリルエーテル等を例示することができる。

5 特に、ポリエチレンオキサイドモノアリルエーテル、ポリプロピレンオキサイドモノアリルエーテル、及びメトキシポリエチレンオキサイドモノアリルエーテルが好ましい。

式（I）において、 m は、1～300が好ましく、5～100がより好ましく、8～50が特に好ましい。

10 単量体（A）は、単独で又は組み合わせて用いることができる。

本発明で用いられる「単量体（B）」は、上述の一般式（II）で示されるものから選択される少なくとも一種であって、既知の方法で得ることができ、市販のものを使用できる。

15 単量体（B）として、具体的には、例えば、ポリエチレンオキサイド（メタ）アクリル酸エステル、ポリプロピレンオキサイド（メタ）アクリル酸エステル、メトキシポリエチレンオキサイド（メタ）アクリル酸エステル、及びメトキシポリプロピレンオキサイド（メタ）アクリル酸エステル等を例示することができる。

特に、メトキシポリエチレンオキサイド（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

20 式（II）において、 n は、1～300が好ましく、5～100がより好ましく、20～50が特に好ましい。

単量体（B）は、単独で又は組み合わせて用いることができる。

尚、本明細書においては、上述したように、アクリル酸とメタクリル酸を総称して「（メタ）アクリル酸」ともいい、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルを総称して「（メタ）アクリル酸エステル」又は「（メタ）アクリレート」ともいう。

また、「単量体（C）」は、マレイン酸及び無水マレイン酸から選択される少なくとも一種であり、市販のものを使用できる。単量体（C）は、単独で又は組み合わせて用いることができる。

さらに、「単量体 (D)」は、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸から選択される少なくとも一種であり、市販のものを使用できる。単量体 (D) は、単独で又は組み合わせて用いることができる。

5 本発明のセメント分散剤においては、単量体 (A)、(B)、(C) 及び (D) に加えて、更に単量体 (E) その他のエチレン性二重結合を有する単量体を重合することができる。

10 ここで「単量体 (E)」とは、単量体 (A)、(B)、(C) 及び (D) 以外のエチレン性二重結合を有する単量体であって、単量体 (A)、(B)、(C) 及び (D) と共に重合可能な単量体であり、重合反応及び得られる共重合体の特性に悪影響を与えない単量体であれば、特に限定されることはない。

このような単量体 (E) として、例えば、下記の化合物を例示できる：

15 (E 1) (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸デシル、及び (メタ) アクリル酸ドデシル等の (メタ) アクリル酸アルキルエステル類；

(E 2) (メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル及び (メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル等の (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；

20 (E 3) (メタ) アクリル酸アミド、(メタ) アクリル酸メチロールアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリル酸アミド、及びジメチルアミノエチル (メタ) アクリル酸アミド等の (メタ) アクリル酸アミド類；

(E 4) ジメチルジアリルアンモニウムクロリド等のジアリルアンモニウム類；

(E 5) (メタ) アクリル酸グリシジル等のエポキシ基を有する (メタ) アクリル酸エステル類；

25 (E 6) スチレン及びビニルトルエン等の芳香族エチレン性単量体類；

(E 7) エチレン等、並びにブタジエン及びイソプレン等のジェン類；

(E 8) 酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル等のビニル単量体類；

(E 9) 塩化ビニル及び塩化ビニレン等の塩素化ビニル単量体類；

(E 10) アクリロニトリル等のシアノ基を有するエチレン性単量体類；

(E 1 1) スチレンスルホン酸及びビニルスルホン酸等のスルホン酸類；並びに

(E 1 2) 2-アクリロイルオキシエチルコハク酸等のカルボン酸類。

これらは、単独で又は組み合わせて用いることができる。

本発明に係るセメント分散剤は、通常、例えば、水等の溶媒に、上述の単量体
5 (A)、(B) 及び (C) を重合して得られる共重合体が分散もしくは溶解して
いる、溶媒を含む流体の形態（例えば、水溶液のような溶液、水分散液のような
分散液）を有する。更に、本発明に係るセメント分散剤は、この流体の形態のセ
メント分散剤から水等の溶媒を除去して得られる、溶媒を実質的に含まない固体
の形態、ワックス状の形態等であってよい。

10 本発明の 1 の態様においては、上述の単量体 (A)、(B)、(C) 及び
(D) を重合して得られる共重合体がアルカリ性物質を用いて中和されているセ
メント分散剤を提供する。

15 「共重合体がアルカリ性物質を用いて中和されている」とは、後述するように、
共重合体が、例えば、水等の溶媒中で、アルカリ性物質と反応して塩の形態とな
っていることを意味し、より具体的には共重合体中のカルボキシル基の少なくとも
一部、好ましくは実質的に全てのカルボキシル基がカルボン酸塩になっている
ことを意味する。この共重合体の塩は、水等の溶媒に分散もしくは溶解している
形態であってよく、水等の溶媒を除去して得られる、溶媒を実質的に含まない固
体の形態、ワックス状の形態等であってよい。

20 ここで中和によって得られるセメント分散剤の pH は、5～9 であるのが好ま
しく、6～8 であるのがより好ましく、6.5～7.5 であるのが特に好ましい。
尚、「セメント分散剤の pH」とは、セメント分散剤が、上述の溶媒を含む流体
の形態である場合は、その流体そのものの pH を意味する。セメント分散剤が、
上述の溶媒を実質的に含まない固体の形態、ワックス状の形態等の場合は、一旦
25 セメント分散剤を水等の溶媒に分散もしくは溶解して得られる流体の pH を意味
する。

本発明において「アルカリ性物質」とは、水（以下、本明細書において「水」
には、工業用水、水道水、蒸留水、及びイオン交換水等が含まれる。）に溶解し
てアルカリ性（pH > 7）を呈する物質のことであって、一価の金属及び二価の

金属の水酸化物及び炭酸塩、アンモニア、並びに有機アミン等を例示することができる。特に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化カルシウムが好ましい。これらは、単独で又は組み合わせて用いることができる。

従って、上述した共重合体の塩の対カチオンとして、一価の金属及び二価の金属イオン、アンモニウムイオン、並びに有機アンモニウムイオン等を例示でき、特に、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及びカルシウムイオンが好ましい。

また、本発明においては、セメント分散剤を、例えば、pHが約12のセメントと水の混合物に添加するので、未中和の共重合体もセメントに加えることで実質的に中和される。従って、未中和のものでも使用することができるが、上述のようにあらかじめ中和するのが好ましい。分散剤の加水分解による悪影響及び分散剤の取り扱い時の安全性を考慮すると、セメント分散剤は中性であるのが好ましいからである。

本発明の別の態様においては、上述の単量体(A)、(B)、(C)及び(D)について、単量体(A)を主成分とする場合は、単量体(A)を50～95重量部用いるのが好ましく、60～95重量部用いるのがより好ましく、70～90重量部用いるのが特に好ましい。単量体(B)を3～40重量部用いるのが好ましく、10～30重量部用いるのがより好ましく、10～20重量部用いるのが特に好ましい。単量体(C)を1～20重量部用いるのが好ましく、1～15重量部用いるのがより好ましく、5～15重量部用いるのが特に好ましい。単量体(D)を1～20重量部用いるのが好ましく、1～15重量部用いるのがより好ましく、1～5重量部用いるのが特に好ましい。

また、単量体(B)を主成分とする場合は、単量体(A)を3～40重量部用いるのが好ましく、3～20重量部用いるのがより好ましく、5～10重量部用いるのが特に好ましい。単量体(B)を50～95重量部用いるのが好ましく、70～90重量部用いるのがより好ましく、80～90重量部用いるのが特に好ましい。単量体(C)を1～20重量部用いるのが好ましく、1～10重量部用いるのがより好ましく、1～5重量部用いるのが特に好ましい。単量体(D)を1～20重量部用いるのが好ましく、1～15重量部用いるのがより好ましく、5～15重量部用いるのが特に好ましい。

本発明の更に別の1つの態様において、単量体(A)、(B)、(C)及び(D)を重合して得られる共重合体の中和物の重量平均分子量は、5000～200000が好ましく、5000～50000がより好ましく、8000～40000が特に好ましい。尚、重量平均分子量が5000未満の場合又は20000を越える場合は、セメント分散剤の分散性が不十分となり得る。

これは、共重合体の重量平均分子量が5000未満の場合、1分子鎖あたりの吸着部位が少なくなることからセメント粒子に対する吸着力が低くなり得るからであり、共重合体の重量平均分子量が200000を超える場合、共重合体によるセメント粒子間の橋かけの形成による凝集が発生し得るからであると考えられるが、このことが本発明を拘束するものではない。

本発明においては、上述の単量体(A)、(B)、(C)及び(D)を重合する工程を含んで成る製造方法を用いて、上述のセメント分散剤を製造することができる。

これらの単量体の重合を重合開始剤を用いて行うことで、本発明に係る共重合体を得るのが好ましい。重合は、溶媒中において、水溶液重合、乳化重合、もしくは懸濁重合等の常套の方法を用いて行うことができる。

尚、単量体(A)～(D)を重合させる順序は特に制限されないので、例えば、単量体(A)～(D)の4つを同時に加えてもよいが、単量体(C)の反応性の問題から、予め加熱した単量体(C)に対して、単量体(A)、(B)及び(D)の混合物を添加するのが好ましい。

また、重合開始剤は予め単量体(C)に加えておいてもよいが、単量体(A)、(B)及び(D)の混合物を単量体(C)に添加するのと同時に、別途単量体(C)に添加するのが好ましい。

重合の反応温度、反応時間、溶媒、溶媒中の各々の単量体の濃度、重合開始剤、連鎖移動剤、及び乳化剤の種類及び濃度、並びに攪拌速度等の重合反応条件は、目的とするセメント分散剤の特性及び形態等によって当業者であれば容易に適宜選択できるものである。

溶媒中の重合は回分式でも連続式でも行うことができ、溶媒として、工業用水、水道水、蒸留水、及びイオン交換水等の水、メチルアルコール、エチルアル

コール、及びイソプロピルアルコール等の低級アルコール、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン及びn-ヘキサン等の脂肪族炭化水素、酢酸エチル等のエステル、並びにアセトン及びメチルエチルケトン等のカルボニル化合物等を例示できる。

5 各々の単量体の溶媒への溶解性、得られる共重合体の溶解性及び共重合体を含んで成るセメント分散剤の使用時の形態を考慮すると、特に、水性溶媒が好ましい。

ここで「水性溶媒」とは、主に水であるが、水溶性の有機溶剤、例えば、アセトンもしくは低級アルコール等を適宜水に添加したものも含まれる。

10 ここで「重合開始剤」とは、少量の添加によって単量体混合物の重合反応を起こさせることができる化合物であって、水性溶媒及び有機化合物中で使用することができるものが好ましい。

15 重合開始剤として、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、及び2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル等を例示することができる。

特に、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過酸化水素が好ましい。

20 更に「連鎖移動剤」とは、少量の添加によって重合体の分子量の調節をすることができる化合物であって、水性溶媒及び有機溶剤中において使用できるものが好ましい。このような「連鎖移動剤」として、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル、メルカプトプロピオン酸メチル、及びn-ドデシルメルカプタン等を例示することができる。特に、メルカプトエタノール、チオグリセロール、及びチオグリコール酸が好ましい。

また、「乳化剤」とは、水性溶媒と単量体とのエマルションを形成させるために使用する界面活性剤であって、好ましくは重合反応に悪影響を与えない界面活性剤であれば、特に制限されるものではない。乳化剤としてスルホン酸基、スル

ホネート基もしくは硫酸エステル基を有する化合物及びそれらの混合物よりからなる群から選ばれる混合物を使用でき、それ以外に、通常の界面活性剤も使用することができる。

5 乳化剤として、例えば、石鹼、アルキルスルホン酸塩、及びポリオキシエチレンアルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤類、並びにポリオキシアルキルアリールエーテル、及びオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤類等を例示することができる。

特に、乳化剤として、重合性乳化剤を使用するのが好ましい。

ここで、「重合性乳化剤」とは、重合性の官能基を有し、かつ水性溶媒と単量10 体混合物のエマルションを形成することができる乳化剤として機能し得る化合物をいい、重合性乳化剤として、スルホン酸基、スルホネート基、硫酸エステル基又はエチレンオキシ基を有するエチレン性不飽和単量体、及びそれらの混合物よりからなる群から選ばれるエチレン性不飽和単量体が好ましい。さらに、上述の重合性乳化剤のスルホン酸基又はスルホネート基は塩の形態であってもよく、スルホン酸基又はスルホネート基の対カチオンとして、アンモニウムイオンもしくはアルカリ金属イオンが好ましく、特に、アンモニウムイオン、カリウムイオン、及びナトリウムイオンが好ましい。

20 このような重合性乳化剤を含んで成るものとして、例えば、三洋化成（株）エレミノールJS-2（商品名）、三洋化成（株）エレミノールRS-30（商品名）、第一工業製薬（株）アクアロンRN-20（商品名）、及び第一工業製薬（株）アクアロンHS-10（商品名）等を例示することができる。

重合によって得られる共重合体は、そのままでもセメント分散剤に使用できるが、必要に応じて上述したように、更にアルカリ性物質で中和した中和物を使用することができる。また、中和物と未中和物の混合物を使用することもできる。

25 中和反応は、常套の方法で行うことができ、例えば、上述の重合反応の終了後に反応混合物を攪拌しながら室温で冷却しつつ水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、もしくは水酸化カルシウム等の水溶液を加えることによって行うことができる。中和反応の終了は、反応混合物のpHが6～8になったことによつて判断することができ、例えば、万能試験紙もしくはpHメーター等を用い

て好適に判断することができる。

なお、アルカリ性物質が強アルカリ性の場合は、中和の終点の pH が 6 ~ 8 より大きな値にずれることが予想され、一部共重合体の未中和物が残留し得るが、セメント自体の pH が約 12 なので、この共重合体の未中和物もセメントに加えることで実質的に中和される。

従って、本発明に関するアルカリ性物質で未中和の共重合体も、上述したようにセメントにセメント分散剤として添加すると、実質的に中和物と成るので、本発明に関するセメント分散剤には、未中和の共重合体と中和した共重合体の間に 5 は、特性の差は実質的に無い。

さらに、上述したように、本発明においては、セメント分散剤の形態は、溶媒を含む流体の形態（例えば、水溶液のような溶液もしくは水分散液のような分散液）であってよく、水等の溶媒を除去して得られる、実質的に溶媒を含まない固体の形態、ワックス状の形態であってよい。

本発明のセメント分散剤は、反応後の共重合体及び／又は共重合体の中和物を重合反応溶媒、重合開始剤等から分離しないで反応後の形態そのままを、本発明 10 のセメント分散剤として使用することができる。

また、必要に応じて、セメント分散剤の特性を調節するために、反応後の共重合体及び／又は共重合体の中和物を含むそのままの混合物に、公知のセメント混和剤、例えば、従来のセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿潤分散剤、防水剤、強度増進剤、及び硬化促進剤等を適宜添加してもよい。

さらにまた、反応後の共重合体及び／又は共重合体の中和物を重合反応溶媒、重合開始剤等から分離した後、例えば、水等の適当な溶媒に溶解して、適宜適当な公知のセメント混和剤を加えてセメント分散剤としてもよい。

本発明のセメント分散剤を用いる場合、共重合体（ここで、共重合体はその中和物であってよく、またその中和物を含んでよい）のセメントに対する添加率 25 （共重合体の重量／セメントの重量 × 100）は、0.01 ~ 1 重量% が好ましく、0.05 ~ 0.6 重量% がより好ましく、0.1 ~ 0.4 重量% が特に好み。

本発明のセメント分散剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、高強

度コンクリート、及び各種混合セメント等の水硬セメント、並びに石膏等のセメント以外の水硬材料に使用することができる。特に、高強度コンクリートに好適に使用することができる。

本発明のセメント分散剤は、セメント分散剤の添加によるセメントの硬化の遅延を少なくしつつ、従来のセメント分散剤に比較して少量の添加でも優れたセメントの分散性及び分散保持性を発揮する。これは、以下の理由によると考えられる。

本発明のセメント分散剤に関する共重合体は、単量体 (A) : 式 (I) で示されるポリアルキレンオキサイドモノアリールエーテルから選択される少なくとも一種、単量体 (B) : 式 (II) で示されるポリアルキレンオキサイド (メタ) アクリル酸エステルから選択される少なくとも一種、単量体 (C) : マレイン酸及び無水マレイン酸から選択される少なくとも一種、並びに単量体 (D) : アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸から選択される少なくとも一種の 4 種類の単量体を必須成分とする共重合体である。この共重合体は、親水基として非イオン性のポリアルキレンオキシド鎖とアニオン性のカルボキシル基を有し、これらの親水基が主鎖であるポリアルキレン鎖に側鎖として結合している。このカルボキシル基がセメント粒子に吸着し、アルキレンオキシド鎖がセメント粒子間の立体反発に寄与することによってセメント粒子が互いに凝集することを防いでいると考えられる。

このとき、共重合体をセメント粒子に吸着させているカルボキシル基は、共重合体の主鎖に対して均等に分布している方が、より効果的にセメント粒子に吸着して少ないカルボキシル基量でセメントの分散性を向上でき、セメント粒子と水の水和反応に悪影響を与えにくいと考えられる。単量体 (A) は、交差共重合性 (単量体 (A) 自身のみが連なる重合よりも、他の単量体と共に重合をよりしやすい性質) を有するので、単量体 (C) が連続して重合したために主鎖にカルボキシル基が連続する共重合体よりも、重合途中のポリマー末端に (A) がある場合、末端基 (A) が単量体 (B) 、単量体 (C) 及び単量体 (D) と反応してカルボキシル基が共重合体の主鎖に対して均等に分布した共重合体の方が得られやすいと考えられる。

また、単量体（A）と単量体（C）の重合では、両者の反応性の問題でセメント分散剤として有効に働く分子量に満たない、低分子量の共重合体が多量に生成し、低添加量において分散剤としての十分な性能が発現しないと予想される。本発明においては、単量体（B）及び単量体（D）を加えることによって重合反応の反応性が改善され、共重合体の分子量が上昇する。従って、セメント粒子の分散に適した分子量の大きな共重合体がより高い収率で得られ、優れた分散性及び分散保持性が得られると考えられる。

さらに、単量体（C）に加えて単量体（D）を使用することによって、主鎖に組み込まれるポリアルキレンオキサイド成分の量に対するカルボキシル基の量を単量体（C）及び（D）の組成比を変えることにより、より容易に任意に制御することができる。従って、本発明によれば、セメント粒子の特性に応じて、適切なセメント分散剤の提供が容易である。

なお、上述のような理由により、本発明のセメント分散剤は優れた性質を有すると考えられるが、これらの理由により、本発明のセメント分散剤が何ら制限を受けるものではない。

発明の効果

本発明のセメント分散剤は、単量体（A）、（B）、（C）及び（D）を重合して得られる共重合体及び／又はその共重合体の中和物を含んで成り、本発明のセメント分散剤の添加によるセメントの硬化の遅延を少なくしつつ、少なくともセメントの分散性、もしくは分散保持性が改良され、特に、高強度コンクリートへの使用に好適である。

また、単量体（A）、（B）、（C）及び（D）の混合比を変更することによって、ポリアルキレンオキサイド成分に対するカルボキシル基の量を容易に調節できるので、セメント粒子の特性に応じたセメント分散剤の調製を容易に行うことができる。

実施例

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的かつ詳細に説明するが、これら

の実施例は本発明の一態様にすぎず、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

本発明のセメント分散剤の製造に用いた単量体 (A) ~ (D) を以下に示す。

(A 1) 及び (A 2) は、(A) ポリアルキレンオキサイドモノアリルエーテルから選択される少なくとも一種であって、

(A 1) は、オクタエチレンオキサイドモノアリルエーテル $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}]$ であり、

(A 2) は、ヘキサデカエチレンオキサイドモノアリルエーテル $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}]$ である。

(B 1)、(B 2) 及び (B 3) は、(B) ポリアルキレンオキサイド (メタ) アクリル酸エステルから選択される少なくとも一種であって、

(B 1) は、メトキシトリコサエチレンオキサイドモノメタクリレート $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{CH}_3]$ であり、

(B 2) は、メトキシトリアコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{CH}_3]$ であり、

(B 3) は、メトキシヘキサテトラコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{46}\text{CH}_3]$ である。

(C 1) 及び (C 2) は、(C) 無水マレイン酸及びマレイン酸から選択される少なくとも一種であって、

(C 1) は無水マレイン酸であり、(C 2) はマレイン酸である。

(D 1)、(D 2) 及び (D 3) は、(D) アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸から選択される少なくとも一種であって、

(D 1) はアクリル酸であり、(D 2) はイタコン酸であり、(D 3) はメタクリル酸である。

実施例 1

還流冷却器、オイルバス、攪拌機、2つの滴下漏斗及び温度計を備えた1lのセパラブルフラスコに、375gのオクタエチレンオキサイドモノアリルエーテル (A 1) $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}]$ と100gの蒸留水をしみ込み、ふたをして攪拌しながら加熱して、混合物を95°Cの温度に保った。一

方、150 g の蒸留水に 25 g のメトキシトリアコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート (B 2) [CH₂=C (CH₃) COO (CH₂CH₂O)₃₀CH₃]、75 g のマレイン酸 (C 2) 及び 25 g のアクリル酸 (D 1) を溶解した水溶液と、100 g の蒸留水に 15 g の過硫酸ナトリウムを溶解した水溶液を準備し、両者を同時に 95 °C に保った上述の混合物に攪拌しながら滴下した。(B 2)、(C 2) 及び (D 1) を溶解した水溶液は 3 時間かけて滴下し、過硫酸ナトリウム水溶液は、3 時間半かけて滴下した。過硫酸ナトリウム水溶液の滴下終了後、更に、95 °C で 1 時間攪拌を続けて重合反応を完結させた。各単量体の割合を表 1 に示した。

反応混合物を常温まで冷却後、pH メーターを用いて pH を観察しつつ、30 ml の 50 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 6 ~ 8 に調節して、目的とする共重合体の中和物を含んで成る本発明のセメント分散剤を、水溶液の形態で得た。共重合体の中和物の重量平均分子量を水系の GPC (カラムは東ソー (株) 製 GMPW_{XL} (商品名)) を用いて調べたところ、重量平均分子量 (ボリエチレンオキサイド換算) は 10500 であった。また、本発明の共重合体の中和物を含んで成るセメント分散剤において、セメント分散剤中の共重合体の中和物の濃度は、49.2 重量% であった。

尚、共重合体の中和物のセメント分散剤中の濃度は、セメント分散剤を 130 °C で 1 時間加熱して得た残分の重量を秤量し、加熱前のセメント分散剤の重量に対するこの残分の重量% を求めることによって得た。

セメント分散剤の評価

(i) セメントモルタルの作製

本発明のセメント分散剤を評価するために、セメントモルタルを JIS R 5201 記載の方法と同様にして作製した。即ち、2.4 g、3.0 g 及び 3.7 g の上述のセメント分散剤を各々 300 g の水に混合した後、あらかじめ 60.0 g の市販のポルトランドセメントと 1800 g の山砂 (比重 2.62、粗粒率 2.60) を混練した混合物に添加して、モルタルミキサーを使用して 1 分間低速攪拌後、2 分間高速攪拌してセメントモルタルを調製した。このときの共重合体の中和物のセメントに対する添加率 (共重合体の中和物の重量 / セメントの重

量×100)は、各々0.20重量%、0.25重量%及び0.30重量%であった。

(i i) 分散性の評価

作製したセメントモルタルについて、JIS R 5201に記載の方法と同様にしてフロー試験を行うことでセメント分散剤の分散性の評価を行った。即ち、混練されたセメントモルタルを水平なフローテーブルの上で、フローコーン(上端内径7cm、下端内径10cm、高さ6cm)につめた後、フローコーンを引き上げて、規定の落下運動を加えて、セメントモルタルの広がりを測定した。このセメントモルタルの広がりをフロー値といい、フロー値が大きいほど分散性は、良好である。評価結果は、表1に記載した。

(i i i) 分散保持性の評価

更に、実施例1のセメント分散剤の分散保持性の評価を行った。即ち、分散性の評価で使用したセメントモルタルを1時間静置した後、これを再び混練後、上述のフロー試験を行い、フロー値を測定した。このときのフロー値が大きいほど分散保持性は良好であり、この値は分散性の評価におけるフロー値と直接比較することができる。評価結果は表1に記載した。

(i v) セメントの硬化の遅延の評価

更に、実施例1のセメント分散剤をセメントに添加することによるセメントの硬化の遅延の評価を行った。即ち、分散性の評価と同様の方法を用いて調製したセメントモルタルを断熱容器に入れて、セメントモルタルの発熱の経時変化を測定し、発熱ピークのピークトップを生ずるまでに要する時間(以下「セメントの硬化時間」という。単位は時間(hr)である。)を得た。実施例1のセメント分散剤の添加率が0.20重量%の場合は、9.6時間であった。

一方、後述する比較例3は、セメント分散剤を全く使用しなかった以外は、実施例1と同様の方法を用いて調製したセメントモルタルのセメント硬化時間を測定したものである。セメント硬化時間は、8.5時間であった。

セメント分散剤の添加によるセメントの硬化の遅延を、(セメント分散剤を添加した場合のセメントの硬化時間-セメント分散剤無添加の場合のセメントの硬化時間)(単位は時間(hr)である。)と定義すると、実施例1のセメント分

散剤の添加率が0.20重量%の場合のセメントの硬化の遅延は、1.1時間であった。結果は、表1にも示した。セメントの硬化の遅延の値が小さいほど、セメントの硬化の遅延は少ないので好ましい。

実施例2

実施例1において、375gのオクタエチレンオキサイドモノアリルエーテル(A1)の代わりに400gのヘキサデカエチレンオキサイドモノアリルエーテル(A2) [$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$]を用い、25gのメトキシトリアコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート(B2)の代わりに25gのメトキシトリコサエチレンオキサイドモノメタクリレート(B1) [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{CH}_3$]を用い、75gのマレイン酸(C2)の代わりに65gの(C2)を用い、25gのアクリル酸(D1)の代わりに10gの(D1)を用いた以外は、実施例1と同様にして、セメント分散剤を、水溶液の形態で得た。実施例2の各単量体の割合、共重合体の中和物の重量平均分子量及びセメント分散剤中の共重合体の中和物の濃度は、表1に示した。

実施例2のセメント分散剤を共重合体の中和物のセメントに対する添加率が0.20重量%及び0.25重量%となるように用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様の方法を用いて、実施例2のセメント分散剤の分散性、分散保持性、及びセメントの硬化の遅延を評価した。評価結果は、表1に記載した。

実施例3

実施例1において、375gのオクタエチレンオキサイドモノアリルエーテル(A1)の代わりに300gのヘキサデカエチレンオキサイドモノアリルエーテル(A2)を用い、25gのメトキシトリアコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート(B2)の代わりに100gのメトキシヘキサテトラコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート(B3) [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{46}\text{CH}_3$]を用い、25gのアクリル酸(D1)の代わりに25gのイタコン酸(D2)を用いた以外は、実施例1と同様にして、セメント分散剤を、水溶液の形態で得た。実施例3の各単量体の割合、共重合体の中和物の重量平均分子量及びセメント分散剤中の共重合体の中和物の濃度は、表1に示した。

実施例 3 のセメント分散剤を共重合体の中和物のセメントに対する添加率が 0.20 重量% 及び 0.25 重量% となるように用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様の方法を用いて、実施例 3 のセメント分散剤の分散性、分散保持性、及びセメントの硬化の遅延を評価した。評価結果は、表 1 に記載した。

5 実施例 4

還流冷却器、オイルバス、攪拌機、2 つの滴下漏斗及び温度計を備えた 1 1 のセパラブルフラスコに、12 g の無水マレイン酸 (C 1)、13.6 g の 50 重量% 水酸化ナトリウム水溶液及び 320 g の蒸留水を入れ、ふたをして攪拌しながら加熱して、混合物を 80 °C の温度に保った。一方、12 g のオクタエチレンオキサイドモノアリルエーテル (A 1)、160 g のメトキシトリコサエチレンオキサイドモノメタクリレート (B 1)、16 g のアクリル酸 (D 1) 及び 4 g のメルカプトエタノールを 72 g の蒸留水に溶解したモノマー水溶液、並びに 200 g の蒸留水に 4 g の過硫酸ナトリウムを溶解した過硫酸ナトリウム水溶液を準備し、両者を同時に、80 °C に保った上述の無水マレイン酸 (C 1)、50 重量% 水酸化ナトリウム水溶液及び蒸留水の混合物に攪拌しながら滴下した。モノマー水溶液は 3 時間かけて滴下し、過硫酸ナトリウム水溶液は 3 時間半かけて滴下した。過硫酸ナトリウム水溶液の滴下終了後、さらに 80 °C で 1 時間攪拌を続けて重合反応を完結させた。各単量体の割合を重量部で表 2 に示した。

20 実施例 1 に記載の方法と同様の方法を用いて上述の共重合体を中和して、共重合体の中和物を含んで成る実施例 4 のセメント分散剤を、水溶液の形態で得た。共重合体の中和物の重量平均分子量及び実施例 4 のセメント分散剤中の共重合体の中和物の濃度は表 2 に示した。

25 実施例 4 のセメント分散剤を共重合体の中和物のセメントに対する添加率が 0.20 重量% 及び 0.25 重量% となるように用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様の方法を用いて、実施例 4 のセメント分散剤の分散性、分散保持性、及びセメントの硬化の遅延を評価した。評価結果は、表 2 に記載した。

実施例 5

実施例 4 において、160 g のメトキシトリコサエチレンオキサイドモノメタ

表 1

	実施例						
	1	2	3				
単量体 ^{a)}							
(A) (A1)	75						
(A2)		80	60				
(B) (B1)		5					
(B2)	5						
(B3)			20				
(C) (C1)							
(C2)	15	13	15				
(D) (D1)	5	2					
(D2)			5				
(D3)							
分子量 ^{b)}	10500	12000	11000				
濃度 ^{c)}	49.2	46.2	45.9				
添加率 ^{d)}	0.20	0.25	0.30	0.20	0.25	0.20	0.25
分散性 ^{e)}	140	165	225	146	181	138	159
分散保持性 ^{e)}	132	157	208	135	160	124	150
硬化の遅延 ^{f)}	1.1	1.8	2.4	1.4	2.0	1.0	1.5

a) 単位は重量部である。 b) 共重合体の中和物の重量平均分子量である。

c) セメント分散剤中の共重合体の中和物の重量%である。

d) 共重合体の中和物のセメントに対する添加率であって、

5 (共重合体の中和物の重量／セメントの重量×100) で示される重量%である。

e) フロー値であって、単位はmmである。 f) 単位は、時間(h r)である。

クリレート (B 1) の代わりに 160 g のメトキシトリアコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート (B 2) を用い、12 g の無水マレイン酸 (C 1) の代わりに 16 g の (C 1') を用い、16 g のアクリル酸 (D 1) の代わりに 12 g のイタコン酸 (D 2) を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、セメント分散剤を、水溶液の形態で得た。実施例 5 の各単量体の割合、共重合体の中和物の重量平均分子量及びセメント分散剤中の共重合体の中和物の濃度は、表 2 に示した。

実施例 5 のセメント分散剤を共重合体の中和物のセメントに対する添加率が 0.20 重量% 及び 0.25 重量% となるように用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様の方法を用いて、実施例 5 のセメント分散剤の分散性、分散保持性、及びセメントの硬化の遅延を評価した。評価結果は、表 2 に記載した。

実施例 6

実施例 4 において、12 g のオクタエチレンオキサイドモノアリルエーテル (A 1) の代わりに 40 g のヘキサデカエチレンオキサイドモノアリルエーテル (A 2) を用い、160 g のメトキシトリコサエチレンオキサイドモノメタクリレート (B 1) の代わりに 132 g のメトキシヘキサテトラコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート (B 3) を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、セメント分散剤を、水溶液の形態で得た。実施例 6 の各単量体の割合、共重合体の中和物の重量平均分子量及びセメント分散剤中の共重合体の中和物の濃度は、表 2 に示した。

実施例 6 のセメント分散剤を共重合体の中和物のセメントに対する添加率が 0.20 重量% 及び 0.25 重量% となるように用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様の方法を用いて、実施例 6 のセメント分散剤の分散性、分散保持性、及びセメントの硬化の遅延を評価した。評価結果は、表 2 に記載した。

実施例 7

実施例 4 において、12 g のオクタエチレンオキサイドモノアリルエーテル (A 1) の代わりに 20 g の (A 1) を用い、160 g のメトキシトリコサエチレンオキサイドモノメタクリレート (B 1) の代わりに 152 g のメトキシトリアコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート (B 2) を用い、12 g の無水マレイン酸 (C 1) の代わりに 4 g の (C 1') を用い、16 g のアクリル酸 (D 1) の代わりに 12 g のイタコン酸 (D 2) を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、セメント分散剤を、水溶液の形態で得た。実施例 7 の各単量体の割合、共重合体の中和物の重量平均分子量及びセメント分散剤中の共重合体の中和物の濃度は、表 2 に示した。

1) の代わりに 24 g のメタクリル酸 (D 3) を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、セメント分散剤を、水溶液の形態で得た。実施例 7 の各単量体の割合、共重合体の中和物の重量平均分子量及びセメント分散剤中の共重合体の中和物の濃度は、表 2 に示した。

5 実施例 7 のセメント分散剤を共重合体の中和物のセメントに対する添加率が 0.20 重量% 及び 0.25 重量% となるように用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様の方法を用いて、実施例 7 のセメント分散剤の分散性、分散保持性、及びセメントの硬化の遅延を評価した。評価結果は、表 2 に記載した。

比較例 1

10 還流冷却器、オイルバス、攪拌機、滴下漏斗及び温度計を備えた 1 l のセパラブルフラスコに、400 g のオクタエチレンオキサイドモノアリルエーテル (A 1) と 200 g の蒸留水をしみ、ふたをして攪拌しながら加熱して、混合物を 95 °C に保った。一方、150 g の蒸留水に 100 g のマレイン酸 (C 2) と 13 g の過硫酸ナトリウムを溶解した水溶液を準備し、この水溶液を、95 °C に保った上述の (A 1) と蒸留水の混合物に攪拌しながら 3 時間かけて滴下した。滴下後、さらに 95 °C で 1 時間攪拌を続けて重合反応を完結させた。各単量体の割合を重量部で表 3 に示した。

20 反応混合物を常温まで冷却後、pH メーターを用いて pH を観察しつつ、50 ml の 50 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 6 ~ 8 に調節して、目的とする共重合体の中和物を含んで成る本発明のセメント分散剤を、水溶液の形態で得た。共重合体の中和物の重量平均分子量を水系の GPC (カラムは東ソー (株) 製 GMPW_{XL} (商品名)) を用いて調べたところ、重量平均分子量 (ポリエチレンオキサイド換算) は 4000 であった。また、本発明の共重合体の中和物を含んで成るセメント分散剤において、セメント分散剤中の共重合体の中和物の濃度は、58.4 重量% であった。

25 比較例 1 のセメント分散剤を 2.6 g 及び 3.1 g (共重合体の中和物のセメントに対する添加量は各々 0.25 重量% 及び 0.30 重量%) 用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様の方法を用いて、比較例 1 のセメント分散剤の分散性、分散保持性、及びセメントの硬化の遅延を評価した。評価結果は、表 3 に記

表2

	実施例			
	4	5	6	7
単量体 ^{a)}				
(A) (A1)	6	6		10
(A2)			20	
(B) (B1)	80			
(B2)		80		76
(B3)			66	
(C) (C1)	6	8	6	2
(C2)				
(D) (D1)	8		8	
(D2)		6		
(D3)				12
分子量 ^{b)}	22000	20000	25000	36800
濃度 ^{c)}	26.9	26.2	26.8	26.3
添加率 ^{d)}	0.20	0.25	0.20	0.25
分散性 ^{e)}	174	251	189	270
分散保持性 ^{e)}	155	224	160	249
硬化の遅延 ^{f)}	0.7	1.0	0.8	1.1
			0.5	0.9
			0.8	1.0

a) 単位は重量部である。 b) 共重合体の中和物の重量平均分子量である。

c) セメント分散剤中の共重合体の中和物の重量%である。

d) 共重合体の中和物のセメントに対する添加率であって、

5 (共重合体の中和物の重量／セメントの重量×100) で示される重量%である。

e) フロー値であって、単位はmmである。 f) 単位は、時間(h r)である。

載した。

比較例 2

比較例 1において、400 g のオクタエチレンオキサイドモノアリルエーテル (A 1) の代わりに400 g のメトキシヘキサテトラコンタエチレンオキサイドモノメタクリレート (B 3) を用い、100 g のマレイン酸 (C 2) の代わりに100 g のアクリル酸 (D 1) を用いた以外は、比較例 1 と同様にして比較例 2 のセメント分散剤を、水溶液の形態で得た。

比較例 2 のセメント分散剤を共重合体の中和物のセメントに対する添加率が0.20重量%及び0.25重量%となるように用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様の方法を用いて、比較例 2 のセメント分散剤の分散性、分散保持性、及びセメントの硬化の遅延を評価した。評価結果は、表 3 に記載した。

比較例 3

実施例 1において、セメント分散剤を全く使用しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法を用いて調製したセメントモルタルについて、実施例及び比較例の基準としてフロー値 (セメント分散剤の分散性に対応する。) 、セメントモルタル混練から1時間後のフロー値 (セメント分散剤の分散保持性に対応する。) 、セメント硬化時間を測定した。尚、比較例 3 のセメント硬化時間は、8.5時間であり、この値は実施例及び比較例のセメント分散剤のセメントの硬化の遅延の基準となるので、比較例 3 のセメントの硬化の遅延は0時間である。評価結果は、表 3 に示した。

分散性に関して比較すると、セメント分散剤の添加率が同じ場合、実施例のセメント分散剤のフロー値は、比較例のセメント分散剤のフロー値よりも大きい。従って、実施例のセメント分散剤は比較例のセメント分散剤より、セメントの分散性が良好であり、実施例のセメント分散剤は小さい添加率で比較例のセメント分散剤と同程度のフロー値を得ることができる。

また、分散保持性について比較すると、実施例のセメント分散剤のフロー値は比較例のセメント分散剤のフロー値より大きい。従って、実施例のセメント分散剤の方がセメントの分散保持性が優れている。

更に、セメント分散剤の添加によるセメントの硬化の遅延について比較すると、
実施例のセメント分散剤の添加によるセメントの硬化の遅延は、比較例のセメン
ト分散剤の添加によるセメントの硬化の遅延より少ない。従って、実施例のセメ
ント分散剤は、比較例のセメント分散剤よりもセメントの硬化の遅延を少なくす
5 ることができる。

表 3

	比較例			
	1	2	3	
単量体 ^{a)}				
(A) (A1)	80			
(A2)				
(B) (B1)				
(B2)				
(B3)		80		
(C) (C1)				
(C2)	20			
(D) (D1)		20		
(D2)				
(D3)				
分子量 ^{b)}	4000	18000		
濃度 ^{c)}	58.4	26.5		
添加率 ^{d)}	0.25	0.30	0.25	0.30
分散性 ^{e)}	140	184	142	190
分散保持性 ^{e)}	115	127	110	130
硬化の遅延 ^{f)}	5.4	6.2	2.6	4.7
				0

a) 単位は重量部である。 b) 共重合体の中和物の重量平均分子量である。

c) セメント分散剤中の共重合体の中和物の重量%である。

d) 共重合体の中和物のセメントに対する添加率であって、

5 (共重合体の中和物の重量／セメントの重量×100) で示される重量%である。

e) フロー値であって、単位はmmである。 f) 単位は、時間(h r)である。

請 求 の 範 囲

1.

単量体 (A) : 式 (I) : $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CH}_2\text{O}(\text{R}^2\text{O})_m\text{R}^3$

5 [R¹は水素又はメチル基、R²は炭素数2又は3のアルキレン基、
R³は水素又はメチル基、及び
mは1～300の整数である。]

で示されるポリアルキレンオキサイドモノアリルエーテルから選択される少なくとも一種、

10 単量体 (B) : 式 (II) : $\text{CH}_2=\text{CR}^4\text{COO}(\text{R}^5\text{O})_n\text{R}^6$

[R⁴は水素又はメチル基、R⁵は炭素数2又は3のアルキレン基、
R⁶は水素又はメチル基、及び
nは1～300の整数である。]

で示されるポリアルキレンオキサイド(メタ)アクリル酸エステルから選択される少なくとも一種、

15 単量体 (C) : マレイン酸及び無水マレイン酸から選択される少なくとも一種、
並びに

単量体 (D) : アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸から選択される少なくとも一種

20 を重合して得られる共重合体を含んで成るセメント分散剤。

2. 共重合体が、アルカリ性物質で中和されている請求項1に記載のセメント分散剤。

3.

単量体 (A) : 50～95重量部、

25 単量体 (B) : 3～40重量部、

単量体 (C) : 1～20重量部、及び

単量体 (D) : 1～20重量部

である請求項1又は2に記載のセメント分散剤。

4.

単量体 (A) : 3 ~ 40 重量部、

単量体 (B) : 50 ~ 95 重量部、

単量体 (C) : 1 ~ 20 重量部、及び

5 単量体 (D) : 1 ~ 20 重量部

である請求項 1 又は 2 に記載のセメント分散剤。

5. 共重合体の中和物の重量平均分子量が 5000 ~ 200000 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のセメント分散剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B24/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 07-267705, A (Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd.), 17 October, 1995 (17.10.95), Claims (Family: none)	1, 2, 5 3, 4
Y A	JP, 10-017355, A (Denka Glace K.K.), 20 January, 1998 (20.01.98), Par. No. [0013] (Family: none)	1, 2, 5 3, 4
A	JP, 08-012399, A (Kao Corporation), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2000 (06.12.00)

Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPOO/06370

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl' C04B24/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl' C04B24/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 07-267705, A, (藤沢薬品工業株式会社), 17. 10月. 1995(17. 10. 9 5), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 5 3, 4
Y A	JP, 10-017355, A, (デンカグレース株式会社), 20. 1月. 1998(20. 01. 9 8), 【0013】 (ファミリーなし)	1, 2, 5 3, 4
A	JP, 08-012399, A, (花王株式会社), 16. 1月. 1996(16. 01. 96), 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06. 12. 00	国際調査報告の発送日 19. 12. 00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 塩見 篤史 4 T 9629 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

100% HUGO BOYD (4000),